

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

803

PCT/JP00/03502

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

21.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 5月31日

REC'D 14 SEP 2000  
WIPO PCT

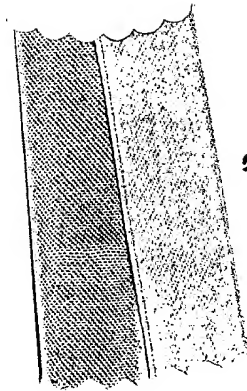
出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第189469号

出 願 人  
Applicant (s):

株式会社ピーアイ技術研究所  
工業技術院長

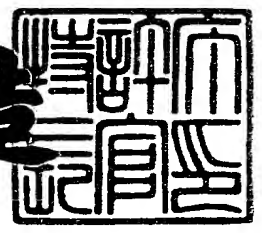
ESU



2000年 9月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3058487

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00H11-02

【提出日】 平成11年 5月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/037  
C08L 79/08  
G03F 7/027

【発明の名称】 脂肪族ポリイミド組成物及び画像形成法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木3丁目9番6号

    【氏名】 板谷 博

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市津西二丁目5番51号

    【氏名】 松本 俊一

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園1-1-4 通商産業省工業技術院  
電子技術総合研究所内

    【氏名】 板谷 太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園1-1-4 通商産業省工業技術院  
電子技術総合研究所内

    【氏名】 坂本 統徳

【特許出願人】

    【識別番号】 397025417

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦一丁目1番 横浜金沢ハイテクセンタービル5F

    【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

    【代表者】 松本 俊一

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪族ポリイミド組成物及び画像形成法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 2】 請求項 1 の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物が、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ビスクロ（2、2、2）-オクト-7-エン-2、3、5、6-テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、5-（2、5-ジオキソ-テトラフルフリル）-3-メチル-4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物である溶剤可溶の共重合ポリイミド組成物。

【請求項 3】 脂肪族ジアミンが、1、3-ビス（3-アミノメチル）シクロヘキサン、4、4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-メタン、ビス（2-アミノエトキシ）エタン、N，N-ビス（3-アミノプロピル）メチルアミン、エチレンジアミン、2，2'-ジアミノジエチルジスルフィド、1，4-ビス（3-アミノプロピル）ピペラジン、3，4-ビス（3-アミノプロピル）2，4，8，10-テトラオキサ〔5，5〕ウンデカン、ジアミノシロキサン、トランス-1，4-ジアミノシクロヘキサン、1，3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、3（4）、8（9）-ビス（アミノエチル）トリシクロ〔5，2，1，0〕デカンの中から選ばれた2種以上のジアミンを含有する請求項 1 の溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 4】 請求項 2 のテトラカルボン酸ジ無水物が、特に飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、即ち、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を含む溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 5】 請求項 3 の2種以上の脂肪族ジアミンが、特に脂肪族ジスルフィド、及び／又は、ジアミノシロキサンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 6】 酸触媒の存在下に、溶液中でテトラカルボン酸ジ無水物とジ

アミンとを重縮合して得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 7】 請求項 6 の酸触媒が、バレロラクトンとピリジン又はメチルモルホリンよりなる複合触媒であり、溶液中でテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを重縮合し、ついでテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ジアミンを添加して重縮合して、最終的にはテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が 1 : (0.95 - 1.05) として得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 8】 請求項 1 の共重合脂肪族ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量が、5000 乃至 10 万、好ましくは 5000 乃至 5 万であるポジ型感光性脂肪族共重合ポリイミド組成物。

【請求項 9】 請求項 8 のポジ型脂肪族共重合ポリイミド組成物と露光により酸を発生する光酸発生剤の存在下に光を照射した後、その照射域をアルカリ性溶液現像液で除去するパターン形成方法。

【請求項 10】 露光エネルギーとして、遠紫外線、特に 365 nm 以下の遠紫外光線を用いるサブミクロンのポジ型感光性パターン形成方法。

【請求項 11】 基板上に、請求項 1 に記載のポリイミド組成物を主成分とする、感光層を形成する工程と、請求項 10 の露光エネルギーを照射する工程と、感光層に熱処理を施す工程と、熱処理後の感光層を現像処理し、感光層の所定の領域を選択的に除去する工程よりなるポジ型感光性パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体、ハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド及び液晶ディスプレイ等の微細加工用に用いられるポジ型フォトリソグレイスト材料として優れた特性を示す感光性ポリイミド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

L S I 等の半導体集積回路、及びハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド及び液晶ディスプレイを始めとする各種の電子部品は、リソグラフィー技術を用

いた超微細加工が施され、その加工工程には、フォトレジストが広く利用されている。

【0003】

電子機器の高密度、高性能化と共に、多機能化、多様化も要求され、フォトレジストパターンはサブミクロンのオーダーまで微細化されている。

【0004】

そのために、照射光の光源は、水銀灯のg線(436nm)から、i線(365nm)へ、更にはKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)の短波長側へとシフトしている。

超短波長の光透過性に優れ、高感度、高解像度を有し、かつ微細加工のためのエッチング耐性を有するフォトレジスト材料がいくつか提案されている。

【0005】

従来のノボラック型からアクリル酸エステル、ポリビニルフェノールの脂環式化合物等と高いTgをもつ脂肪族化合物がこれまでに提案されている。しかし、ポジ型フォトレジストとしてアルカリ現像性、基板密着性、ドライエッチング耐性等の特性が要求され、標準品としての実用性のあるフォトレジストは未だ利用されていない。

【0006】

ポリイミドは、耐熱性、機械的強度、電氣的絶縁特性に優れ、近年高度の信頼性が要求される半導体分野への応用が行われるようになった。

ポリイミドの半導体への適用は、パッシベーション膜、バッファコート膜、アルファ線遮蔽膜、層間絶縁膜等が知られており、従来のネガ型感光性ポリイミドから、アルカリ溶液で現像可能なポジ型感光性ポリイミドが要求されるようになった。

【0007】

不安定なポリイミド中間体であるポリアミック酸を用い、そのエステル系の誘導体にしてポジ型感光性をもたせる試みもあるが、保存安定性が悪く、イミド化を行うための反応で350℃以上の温度が必要となり、半導体積層用には歪みを生ずる等の課題が残されている(Y. Yamaoka et al. : J. Phot



opoly. Sci. Tech. Vol. 9 293 (1996))。

【0008】

2成分系ポリイミド重合触媒が見出され、逐次反応によって溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドが多数合成された（板谷博：米国特許登録番号／5502143）。

【0009】

この結果、ポリイミドの特性に加えて、密着性、感光性、低誘電性、寸法安定性、保存安定性の改良されたポリイミドが見出され、特に非結晶性ポリイミドは、ポジ型感光性ポリイミドフォトレジストとして優れた特性を有している（板谷博：特願平10-108410）。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、全脂肪族ポリイミドであって、超短波長であるHg線のi線（365nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）に対して高い光透過性を示し、アルカリ性現像溶液に対して溶解性に優れると共に、十分なドライエッチング耐性を備えたポジ型フォトレジスト材料を提供することである。また、このフォトレジスト材料を用いて、サブミクロンのパターン形成法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、全脂肪族ポリイミドであって、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と2種以上のジアミン成分を含有する多成分系のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下に露光し、アルカリ処理してポジ型画像を形成する共重合脂肪族ポリイミド組成物を提供する。

【0012】

本発明のポリイミドは、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物が、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ビスクロ（2、2、2）-オクト-7-エン-2、3、5、6-テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、5-（2、5-ジオキソ-テトラフルフリル）-3-メチル-4-シクロヘキセン-1、2-ジ

カルボン酸無水物である溶剤可溶の共重合ポリイミド組成物である。

【0013】

特に好ましくは、上記のテトラカルボン酸ジ無水物が、特に飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、即ち、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を含む溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物である。これらの化合物は、分子中に二重結合を含まないため極超短波長の紫外線照射に対して高い光透明性を示し、更にポジ型フォトレジスト材料として高感度、高解像性を与える。

【0014】

本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとしては、1、3-ビス(3-アミノメチル)シクロヘキサン、4、4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(2-アミノエトキシ)エタン、N，N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、エチレンジアミン、2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド、1、4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、3、4-ビス(3-アミノプロピル)2、4、8、10-テトラオキサ[5，5]ウンデカン、ジアミノシロキサン、トランス-1，4-ジアミノシクロヘキサン、1，3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、3(4)、8(9)-ビス(アミノエチル)トリシクロ{5，2，1，0}デカンの中から選ばれた2種以上のジアミンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物である。

【0015】

本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとして、好ましくは、ジアミノシロキサン、例えば、1，3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(分子量: 248.5)、両末端ジアミノシロキサン(アミン価: 300-500)を用いた脂肪族ポリイミドは、半導体基板に対して密着性が良い。

【0016】

また、特に脂肪族ジアミノジスルフィド、例えばジアミノジエチルジスルフィドを含む共重合脂肪族ポリイミドは、高感度、高解像性の画像を形成する。さら

に、ジスルフィドは、酸と反応して容易にチオールになる。

【0017】

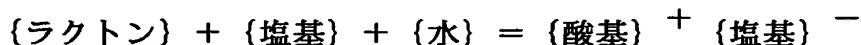
また、本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとして、特に好ましくは、2種以上の脂肪族ジアミンが、特に脂肪族ジスルフィド、及び／又は、ジアミノシロキサンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物であり、これらの脂肪族共重合ポリイミドは、高感度、高解像性の画像を形成する。

【0018】

本発明の脂肪族ポリイミドは、酸触媒の存在下に、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンのモル比が1：(0.95-1.05)での割合で混合され、有機溶媒中、酸触媒の存在下に140-200℃、好ましくは150-180℃に加熱して合成される。生成する水は、溶媒中に混合したトルエン、キシレン、デカリン等と共沸することによって反応系外に除かれる。

【0019】

本発明の脂肪族ポリイミドは、酸触媒として、ラクトンと塩基と水の次の平衡反応を利用した触媒系を用いることを特長とする。



この $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ 系を触媒として、140-180度Cに加熱してポリイミド溶液を得る。生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。

【0020】

本発明の脂肪族ポリイミドの重合に使われる反応溶媒は、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等があげられる。

【0021】

また、希釈剤として、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、及び

メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、及びブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ガンマブチロラクトン、及び3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ジオキサン、ジオキソラン等の環状エーテル化合物等を挙げることができる。

さらに、近年、低毒性溶媒への代替溶媒として着目されているメチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒も使用することができる。

前述の溶媒は、単独で、または混合物の形で使用してもよい。また、これらの溶媒に、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含有させてもよい。

#### 【0022】

本発明の脂肪族ポリイミドは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が、5000乃至10万、好ましくは5000乃至5万であるポジ型感光性脂肪族共重合ポリイミド組成物である。

#### 【0023】

本発明のポジ型脂肪族共重合ポリイミド組成物と露光により酸を発生する光酸発生剤の存在下に光を照射した後、その照射域をアルカリ性溶液現像液で除去するパターン形成方法であり、露光エネルギーとして、遠紫外線、特に365nm以下の遠紫外光線を用いるポジ型感光性パターン形成方法である。

#### 【0024】

光酸発生剤としては、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェノン骨格を有するオニウム塩やスルホネート、スルフォニル、スルファミド化合物を挙げることができる。

サブミクロンのパターンを形成するために用いられる光酸発生剤の量は、脂肪族ポリイミドに対して5-20重量%が好ましく、基板上のポリイミド膜の膜厚が小さい場合は少量用いる方がよい。

#### 【0025】

光分解酸発生剤としては、次の様なものが用いられる。感光性キノンジアジド化合物としては、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸、1、2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンの低分子芳香族ヒドロキシ化合物、例えば2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノン、1、3、5-トリヒドロキシベンゼン、2-及び4-メチルフェノール、4、4'-ヒドロキシプロパンのエステルであり、ポリイミド感光性樹脂成分に対し重量比で0.1-0.5の割合で添加される。

オニウム塩としては、アリアルジアソニウム塩、例えば4-(N-フェニル)アミノフェニルジアソニウム塩、ジアリアルハロニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、例えばビス{4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル}スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモナートであり、ポリイミド感光性樹脂成分に対し重量比0.1-0.5の割合で添加される。

#### 【0026】

本発明によるパターン形成は、ポジ型脂肪族共重合ポリイミド組成物と露光により酸を発生する光酸発生剤の存在下に光を照射した後、その照射域をアルカリ性溶液現像液で除去するパターン形成方法であり、露光エネルギーとして、遠紫外線、特に365nm以下の遠紫外光線を用いるサブミクロンのポジ型感光性パターン形成方法である。

#### 【0027】

さらに、基板上に、1)上記記載のポリイミド組成物を主成分とする感光層を形成する工程と、2)露光エネルギーを照射する工程と、3)感光層に熱処理を施す工程と、4)熱処理後の感光層を現像処理し、感光層の所定の領域を選択的に除去する工程よりなるポジ型感光性パターン形成方法である。

#### 【0028】

本発明の脂肪族ポリイミドは、三成分系以上の共重合体にして改質が行われる。ポリイミドに対して、光透過性、高解像性、基板との密着性、アルカリ現像性、ドライエッチング耐性等をもたせるためポリイミド組成を改良することができる。三成分以上の共重合モノマーを混合重合したランダム共重合体では、特性の悪い組み合わせが優先してポリイミドの改質が困難である。一般に、ブロック共

重合によってポリイミドの改質が行われる。

【0029】

上記の酸触媒を用いて、脂肪族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで脂肪族ジアミン又は／及びテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ジアミンを添加して重縮合して、最終的にはテトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンのモル比が1：(0.95-1.05)として得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物にすることができる。

【0030】

脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、ジアミノシロキサン、脂肪族ジスルフィドを含有するポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドは、特にサブミクロンの光解像度を示すフォトレジストとして使用される。

【0031】

ポジ型脂肪族ブロック共重合ポリイミドを、高解像性、緻密な解像性をもたせるためには、上記の組成の外に、歪みのある基、例えばスピロ環基、を含有した非結晶性脂肪族ブロック共重合ポリイミドとし、光分解性を促進することができる。また、ポリイミド分子中に窒素、酸素等の極性元素をもった化合物を含有させることによって、アルカリ現像性を促進することができる。

【0032】

本発明のポジ型感光性脂肪族ポリイミドを用いたパターン形成方法について以下に記載する。

上記のような有機溶媒に溶解したフォトレジストのワニスを回転塗布法やディッピング法等で所定の基板上に塗布した後、150℃以下、より好ましくは70-100℃で乾燥して、フォトレジスト膜を形成する。

なお、ここで用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs, AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。また、クロム又は酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板等を使用してもよい。

## 【0033】

ついで、所定のマスクパターンを介して、化学線を照射するか、またはフォトレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、フォトレジスト膜を露光する。ここでの化学線としては、例えば、低圧水銀ランプの i 線、h 線、g 線、キセノンランプ光、KrF や ArF 等のエキシマレーザー光のような深紫外線等の各種紫外線、X 線、電子線、ガンマ線、中性子線、およびイオンビーム等が使用されるが、i 線、KrF、ArF のエキシマレーザーを用いた露光に、本発明の感光性組成物の効果が最も発揮される。

## 【0034】

続いて、熱板上やオープン中での加熱あるいは赤外線照射等により、フォトレジスト膜に 50-150℃、好ましくは 60-120℃ の熱処理（バーク）を適宜施す。熱処理温度が 50℃ 未満であると、光酸発生剤により生じた酸を、酸により分解する置換基を有する化合物と十分に反応できないおそれがあり、一方、120℃ を超えると、フォトレジスト膜の露光部及び未露光部にわたって、過度の分解や硬化が発生するおそれがあるからである。かかるバークによって、フォトレジスト膜の露光部においては、露光によって発生した酸が触媒として作用して、酸により分解する置換基を有する化合物と反応する。すなわち、酸により分解する置換基を有する化合物は、その置換基が分解してアルカリ可溶性の化合物に変化する。なお、場合によっては、室温においても十分な長時間放置することにより、前記の露光後バークと同様の硬化を得ることができる。

## 【0035】

ついで、バーク後のフォトレジスト膜をアルカリ現像液を用いて浸漬法、スプレー法にしたがって現像処理することで、フォトレジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としたへ、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびメタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアンモニウムヒドロキシド水溶液、エタノールアミン水溶液等の様な有機アルカリ水溶液、これらにアルコール類、界面活性剤等を添加した水溶液等を挙げることができる。

## 【0036】

本発明の感光性組成物は、アルカリ溶解性が極めて良好であるので、これを用いたレジストパターンにはクラックや表面あれが生じることはなく、パターンが倒壊することもない。しかも、高い再現性をもってパターンを形成することができる。これに加えて、得られるパターンは、極めて解像性が良好であり、例えば、このレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板等にサブミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。なお、上記の工程以外の他の工程が付加されても何ら差し支えなく、例えば、フォトリジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程等を適宜施すことが可能である。

## 【0037】

以上のように、本発明の感光性組成物においては、ポリマーの主鎖に脂環式化合物を組み込んでいるので、透明性を損なうことなく、ドライエッチング耐性を著しく向上させることができた。なお、従来より、レジスト用樹脂として、クレゾールノボラックやポリヒドロキシスチレン等のベンゼン環を用いた樹脂が用いられていたが、これらの樹脂は、極超短波の紫外線に対して、透明性が良くなかった。

## 【0038】

また、本発明の脂肪族ポリイミドの重合体の主鎖に脂環式化合物を導入しているので極超短波の紫外線に対する透明性とドライエッチング耐性とを同時に満足することができる。

## 【0039】

脂肪族ブロック共重合ポリイミド化合物の更なる利点は、分子主鎖中にエーテル結合、アミン結合、ジスルフィド結合を導入することによって、光酸発生剤によって分子鎖が切断したレジスト部分のアルカリに対する溶解性を促進し、レジスト解像性が更に改善されることである。

## 【0040】



従って、本発明に係わる感光性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、化学放射線の照射（露光）、加熱（ベーキング）、およびアルカリ現像処理を施すことにより、良好なパターンプロファイルを有する微細なレジストパターンを形成でき、ひいてはこのレジストパターンをマスクとして基板等をドライエッチングすることにより、パターンのだれ等を生じることなく基板等に忠実に転写エッチング加工できる。

#### 【0041】

また、上記感光性ポリイミド溶液の希釈剤としては、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、ガンマーブチロラクトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、アニソール、酢酸エチル等があげられるが、特にこれらに限定されない。

#### 【0042】

本発明の感光性ポリイミドに光増感剤を付与してパターン解像の感度を高めることができる。この光増感剤としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラーケトン、ベンゾインエーテル、2-メチルアントラキノン、ベンゾフェノン、安息香酸エステル等が用いられる。さらに、通常の感光性ポリイミドの中に添加される改質剤、例えば、カップリング剤、可塑剤、膜形成樹脂、界面活性剤、安定剤、スペクトル感度調節剤等が用いられる。

#### 【0043】

露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1-10分間程度であり、噴霧現像処理では10-40秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

#### 【0044】

本発明のポジ型感光性ポリイミドは、0.2-50ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

本発明の感光性ポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、感光性フィルムとして使用可能である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミック酸分子のようなポストバーク温度250-450度Cの加熱処理は必要でなく、120-200度Cの加熱乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後のポリイミド膜は、強靱で高温度耐熱性、機械的特性に優れている。

#### 【0045】

ポジ型感光性ポリイミドも、分子量及び分子量分布によって解像度、及び感光性感度が異なり、またポリイミドの耐熱性、耐薬品性、機械的強度が異なる。分子量が大きく、カルボン酸含量の小さい程、現像時間、アルカリ液の浸漬時間が長くなる傾向にある。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。

なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組み合わせによって、特性のある感光性脂肪族ポリイミドが得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0047】

##### 実施例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた500mlのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。

#### 【0048】

ビスクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物（アルドリッチ社製品）26.2g（0.125モル）、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（信越化学工業社製品、分子量248.5）6.21g（0.025モル）、 $\delta$ -バレロラクトン1.3g（0.013モル）、ピリジン2.1g（

0.026モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン150g、トルエン50gを仕込む。

【0049】

室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、3、4-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ{5,5}ウンデカン(東京化成株式会社製品)17.72g(0.05モル)、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン(東京化成株式会社製品)10.02(0.05モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン100g、トルエン50gを加えた。

1時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで4時間5分間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0050】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソー製品)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、最多分子量M:24700、数平均分子量(Mn)17900、重量平均分子量(Mw)37800、Z平均分子量(Mz)93400、 $Mw/Mn=2.11$ 、 $Mz/Mn=4.67$ であった。

この脂肪族共重合ポリイミド(19-53)の特性は、表1-1と表1-2に示す。

【0052】

## 実施例2

実施例1と同様に操作した。

5(2,5-ジオキソ-テトラヒドロフルフリール)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(東京化成株式会社製品)52.85g(0.2モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(分子量248.5)12.43g(0.05モル)、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン(東京化成株式会社製品)7.26g(0.05モル)、 $\delta$ -バレロラクトン2.0g(0.02モル)、ピリジン3.2g(0.04モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン15g、トルエン70gを仕込む。

【0053】

窒素雰囲気下で 180 r p m で 1 時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180 r p m で 1 時間攪拌した。

室温に冷却した後、3、4-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ{5,5}ウンデカン(東京化成株式会社製品)27.44 g (0.10 モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン 128 g、トルエン 30 g を加えた。

窒素雰囲気下で 1 時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180 r p m で 3 時間 5 分間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

#### 【0054】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソー製品)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量(Mw)73920 であった。

この脂肪族共重合ポリイミドの特性(19-56)は、表 1-1 と表 1-2 に示す。

#### 【0055】

##### 実施例 3 - 実施例 7

脂肪族共重合ポリイミドの脂肪族酸ジ無水物及びジアミンの種類を代えて、実施例 1 と同様に操作した。実施例 1 の二段目の反応時間は、表 1 に記載されている。

#### 【0056】

表 1-1 : 種々の脂肪族共重合ポリイミドの合成反応

実施例	合成 番号	合成反応 原料組成	二段目の 反応時間	ポリイミド 濃度 / 溶剤
実施例 1	19-53	(3.5Cp+0.5SiP) (Spi+Pip)	4'05"	20% / Lc
実施例 2	19-56	(2.0Ma+0.5SiM+ 0.5Am)(Spi)	3'05"	20% / Lc
実施例 3	19-48	(2.5Ma+0.5SiP) (Spi+Pip)	3'20"	20% / Lc
実施例 4	19-26	(2PMD+1Si) (2Ma+SS+2Spi)	4'00"	20% / NMP
実施例 5	18-201	(2Cp+1Ch) (Phss)	4'40"	20% / NMP
実施例 6	19-12	(2Cp+1Ch) (ss)	3'00"	25% / NMP
実施例 7	19-45	(2.5BCD+0.5SiP) (Spi+Dicy)	2'00"	20% / NMP

【0057】

表 1-2 : 種々の脂肪族共重合ポリイミドの分子特性と紫外光吸収率

実施例	合成 番号	Si の 含有	基板へ 密着性	ポリイミド分子		波長 248nm 吸収率(%)
				二重結合	ベンゼン環	
実施例 1	19-53	含有	有	0	0	34
実施例 2	19-56	含有	有	4	0	98
実施例 3	19-48	含有	有	5	0	98
実施例 4	19-26	含有	有	4	2	68
実施例 5	18-201	無し	無し	4	2	
実施例 6	19-12	無し	無し	4	0	
実施例 7	19-45	含有	無し	5	0	

【0058】

表 1-1 の説明：

合成反応、原料組成：上段は一段目反応、下段は二段目反応を示す。

(表中の記号の説明) (表中の記号前の数字は原料のモル数を示す。)

Cp : シス-1、2、3、4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物

SiP : 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

Spi : 3、4-ビス(3-アミノプロピル)-2、4、8、10-テトラオキ  
サスピロ{5、5}ウンデカン

Pip : 1、4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン

Ma : 5(2、5-ジオキソ-テトラヒドロフルフリール)-3-メチル-3-  
シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物

SiM: 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

PMD: ピロメリット酸ジ無水物

Si: ジアミノシロキサン(平均アミン価: 421)

SS: 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

Am: N, N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン

Ch: 1、3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

Phss: ビス(4-アミノフェニル)ジスルフィド

ss: 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

BCD: ビシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物

Dicy: 4、4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン

実施例1の二段目反応時間4時間5分(4'05"): 以下、同様に記載する。

ポリイミド濃度/溶剤: ポリイミド濃度は溶剤中の重量%で表示する。

Lc: ブチロラクトン

NMP: N-メチルピロリドン

表1-2の説明:

Siの含有: 脂肪族共重合ポリイミド分子中のSi元素の含有の有無

基板への密着性: 脂肪族共重合ポリイミドをシリコンウェハ基板上にスピンコート塗布し、脂肪族共重合ポリイミドの密着性を評価した。

248nm吸収率: ポリイミド溶液の光吸収率を測定した。二重結合を有しない脂肪族共重合ポリイミドが実験に供しうる。

【0059】

実施例8

(イ) 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィドの製法

シスタミン硫酸塩100g、水酸化カリウム44.2g、イソプロピルアルコール440gを1Lのビーカーに入れ、マグネチックスターラーで一昼夜攪拌する。この溶液を濾過し、ロータリーエバポレーターで60℃で濃縮して、2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド48g(収率72%)を得た。

【0060】

(ロ) 実施例 1 と同様に操作した。

B C D 1 9. 8 6 g (0. 0 8 モル)、ジアミノシロキサン (アミン価 : 4 2 1) 3 3. 6 8 g (0. 0 4 モル)、 $\delta$ -バレロラクトン 1. 6 g (0. 0 1 6 モル)、ピリジン 2. 6 g (0. 0 3 2 モル)、N-メチルピロリドン 2 0 0 g、トルエン 1 0 0 g を仕込む。

窒素雰囲気下で 1 8 0 r p m で 1 時間室温で攪拌後、1 8 0 °C に昇温し、1 8 0 r p m で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0 0 6 1】

室温に冷却した後、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物 1 6. 8 g (0. 0 8 モル)、2, 2'-ジアミノジエチルジスルフィド 6. 1 g (0. 0 4 モル)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン 1 1. 3 8 g (0. 0 8 モル)、N-メチルピロリドン 1 2 8 g、トルエン 2 0 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 1 2 8 g、トルエン 3 0 g を加え、窒素雰囲気下で 1 時間室温で攪拌後、1 8 0 °C に昇温し、1 8 0 r p m で 2 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0 0 6 2】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、2 0 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (Mn) 9 0 0 0、重量平均分子量 (Mw) 1 0 7 0 0、Z 平均分子量 (Mz) 1 3 0 0 0 であった。

【0 0 6 3】

(ハ) 上記 (ロ) と同様であるが、第二段目の反応を 3 時間行った。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、2 0 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (Mn) 1 2 3 0 0、重量平均分子量 (Mw) 1 7 4 0 0、Z 平均分子量 (Mz) 2 5 0 0 0 であった。

【0 0 6 4】



(二) 上記 (ハ) のポリイミド溶液を 110 g とり、これにメタノール 50 g を加えて攪拌する。水 50 g を 3 回に分けて加えて攪拌する。生成した沈殿物をデカント法によって分離し、メタノール 50 g、ついで水 100 g を加えて 60℃ に温度を上げ攪拌した後、デカント分離する。

これにメタノール 50 ml を加え、60℃ に温度を上げ攪拌した後、放置し、その後デカント分離する。ジオキソラン 100 g を加えて沈殿を溶解し、0.8 ミクロンの多孔フィルターで濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮、乾固する。ついで、1 mmHg、110℃ で真空乾燥すると粉末が得られる。このものをジメチルホルムアミドで溶解し、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 15000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 20000、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 27600 であった。熱分解開始温度は、387℃ であった。

【0065】

#### 実施例 9 画像形成法

(イ) 実施例 8 (二) で得られたポリイミド粉末 1 g、ジオキソラン 19 g、感光剤 (NT-200: 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと 6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソフタレン-1-スルホン酸のトリエステル (東洋合成化学株式会社製品)) 0.2 g を加えて溶解し、0.2 ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布する。500 rpm で 5 秒間、5000 rpm で 30 秒間で塗布した後、赤外線乾燥機で 90℃ で 10 分間プリバークした。このポリイミド膜の膜厚は、0.4 ミクロンであった。

【0066】

このフォトレジスト塗布膜にポジ型フォトマスク用のテストパターンを置き、水銀光源 i 線照射装置で、200 mJ/cm<sup>2</sup> の照射を行った。この感光性フォトレジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 0.05% の水溶液で 19 秒間現像し、ついで 150℃ で 10 分間赤外線乾燥機で乾燥したパターン像を電子顕微鏡で観察した。0.35 ミクロンのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。

## 【0067】

(ロ) 実施例 8 (ロ) で得られたポジ型溶液に水を加えて沈殿させ、濾過後、1 mmHg, 110℃で減圧乾燥し、乾燥粉末を得た。

このポリイミド粉末 1 g にジオキソラン 9 g、NT-200 を 0.2 g 加えて、0.2 ミクロンの細孔フィルターで濾過し、上記 (イ) と同様にして、シリコンウェハ上に塗布、0.52 ミクロンの感光性ポリイミド膜を得た。

このフォトレジスト塗布膜にポジ型フォトマスク用のテストパターンを置き、水銀光源 i 線照射装置で、1800 mJ/cm<sup>2</sup> の照射を行った。この感光性フォトレジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 0.05% の水溶液で 2 分 20 秒間現像し、ついで 150℃で 10 分間赤外線乾燥機で乾燥したパターン像を電子顕微鏡で観察した。

0.40 ミクロンのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。しかし、0.4 ミクロンの画像では、スペース部にレジストが残っていて不明確であった。このレジスト膜は、ポリイミドの外にポリアミック酸を含有していると推定される。

## 【0068】

## 実施例 10

各種共重合脂肪族ポリイミドの解像の速さについて

各種の脂肪族共重合ポリイミド 2 g に対し、溶媒 (ジオキソラン又は N-メチルピロリドン) 8 g を加えて溶解してポリイミド溶液を、0.8 ミクロンの細孔フィルターで濾過し、NT-200 を 0.2 g 加えて感光性ポリイミド溶液とした。

## 【0069】

このフォトレジスト配合物を、表面処理した直径 5.0 cm の銅箔 (三井金属鉱山株式会社製品: 18 ミクロン厚さ) の表面上にスピンコート法で塗布した。ついで、赤外線乾燥機で 90℃、10 分間乾燥した。このフォトレジスト膜厚は、約 10 ミクロンである。このフォトレジスト膜上にポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、—、50 ミクロン) のラインアンドスペースパターンを置き、2 KW 超高压水銀光源照射装置 (オーク製作所製品: JP-20

00G) を用いて画像がえられる露光量で照射した。現像液は、濃度の異なるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH) を用いて、超音波洗浄器中で行った。15ミクロンの解像度がシャープであり、10ミクロンの解像が確認された実施例について、表2に示す。

【0070】

表2 各種脂肪族共重合ポリイミドの解像度試験

実施例	合成 番号	合成反応 原料組成	照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	TMAH 濃度(%)	現像 (分/秒)
実施例 8	19-161	実施例8に記載	500	0.01	1'30''
実施例 10-1	16-118	(2.0Ma+Pip+Ch)	500	2	3'30''
実施例 10-2	16-120	(2BCD+Pip+Ch)	500	10	1'20''
実施例 10-3	19-99	(2Cp+Am+Ch)	1000	0.01	52''
実施例 10-4	19-110	(2Cp+Oxy+Ch)	1000	0.05	30''

Oxy: ビス(2-アミノエトキシ)-エタン

現像時間: 実施例8の場合、1分30秒間(1'30'')の現像時間。以下表2、表3中では、同様に記載する。

【0071】

表 3 各種脂肪族共重合ポリイミドの分子量及び現像処理条件

実施例	合成 番号	照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	TMAH 濃度 (%)	現像 時間	ポリイミド分子量	
					数平均	重量平均
実施例 1	19-53	1000	0.05	20'	17870	37840
実施例 2	19-56	1000	2	1'30"	34460	73920
実施例 3	19-48	1000	2	1' 00"	13670	21520
実施例 4	19-26	1000	2	5'	16180	21400
実施例 5	18-201	1000	0.1	40"	4210	4210
実施例 6	19-12	1000	0.25	30"	10770	21450
実施例 7	19-45	1000	10	15'	12310	17280
実施例 8	19-161	1000	0.1	15"	15000	20000
実施例 10-1	16-118	500	0.01	1'30"	9820	12140
実施例 10-2	16-119	500	2	3'30"	23870	73630
実施例 10-3	16-120	500	10	1'20"	9200	12000
実施例 10-4	19-99	1000	0.01	52"	20100	71800
実施 10-5	19-110	1000	0.05	30"	6100	6800

【0072】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジア

ミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物は、i 線 3 6 5 n m 以下の短波長光に対し高い透明性を有すると共に、アルカリ現像により基板との密着性の優れた極めて良好なサブミクロンの画像解像がなされたパターンが得られた。本発明の感光性脂肪族共重合ポリイミドは、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 脂肪族ポリイミド組成物及び画像形成法の提供。

【構成】 脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物は、i 線 3 6 5 n m 以下の短波長光に対し高い透明性を有すると共に、アルカリ現像により基板との密着性の優れた極めて良好なサブミクロンの画像解像がなされたパターンが得られた。本発明の感光性脂肪族共重合ポリイミドは、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

【選択図】 選択図なし。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第189469号
受付番号	29910100116
書類名	特許願
担当官	宮末 亨 8857
作成日	平成11年 7月23日

### <認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	397025417
【住所又は居所】	横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテクセンタービル5階
【氏名又は名称】	株式会社ピーアイ技術研究所

【書類名】 出願人名義変更届

【提出日】 平成12年 1月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第189469号

【承継人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【承継人代理人】

【識別番号】 220000356

【氏名又は名称】 工業技術院電子技術総合研究所長 児玉 皓雄

【代理関係の特記事項】 承継人工業技術院長の指定代理人

【プルーフの要否】 要



認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第189469号
受付番号	50000015561
書類名	出願人名義変更届
担当官	宮末 亨 8857
作成日	平成12年 3月 3日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	工業技術院長
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	220000356
【住所又は居所】	茨城県つくば市梅園1丁目1番4
【氏名又は名称】	工業技術院電子技術総合研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397025417]

1. 変更年月日 1997年 5月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテクセンタービル5階  
氏 名 株式会社ピーアイ技術研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日	1990年 9月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	工業技術院長

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**